



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 217 080
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86111045.0

(51) Int. CL⁴: C 09 K 21/12

(22) Anmeldetag: 09.08.86

C 08 G 18/38, C 08 G 18/50

(30) Priorität: 24.08.85 DE 3530358

(71) Anmelder: BAYERAG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.87 Patentblatt 87/15

(72) Erfinder: von Bonin, Wulf, Dr.
Mendelschnstrasse 30
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI NL SE

(54) Füllstoffhaltige Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente.

(57) Bei Temperaturen über 100°C Wasser abspaltende Füll-
stoffe enthaltende, massive oder poröse Intumeszenzmassen
und Konstruktionselemente sind erhältlich

durch Umsetzung von
Polyisocyanaten mit
phosphorhaltigen Hydroxylverbindungen, insbesondere
mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden phosphor-
haltigen Kondensationsprodukten, erhältlich durch Kondens-
ation von gegebenenfalls OH-Gruppen enthaltenden
primären oder sekundären aliphatischen, araliphatischen
oder heterocyclischen Mono- und/oder Polyaminen, Car-
bonylverbindungen und Dialkylphosphiten, gegebenenfalls
unter anschließendem Oxalkylieren, und gegebenenfalls

Cyanursäure und/oder Cyanursäurederivaten,
In Gegenwart von oberhalb 100°C wassarabspaltenden Füll-
stoffen, die mittlere Korngrößen über 5 µm besitzen, und/oder
BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g aufweisen und
gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

EP 0 217 080 A1

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung GM/cm/c

0

Füllstoffhaltige Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente

5

Es ist bekannt, z.B. aus der DE-OS 3 302 416, Intumeszenzwerkstoffe für den vorbeugenden Brandschutz zu erhalten, indem man Isocyanate mit phosphorhaltigen, Hydroxylgruppen tragenden Kondensationsprodukten gegebenenfalls in Gegenwart von Cyanursäureabkömmingen und nach Bedarf mit Füllstoffen umsetzt.

Ein für Brandschutzzwecke wegen der zwischen 150 und 400°C erfolgenden Wasserabspaltung besonders geeigneter Füllstoff ist das Aluminiumoxid-Hydrat bzw. Aluminiumhydroxid, das auch in Formulierungen anders aufgebauter Polymermaterialien Verwendung findet.

) Aluminiumhydroxide werden auch in Kautschukmischungen alsflammhemmende Füllstoffe eingesetzt.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß Intumeszenzwerkstoffe, erhältlich durch Umsetzung von

Polyisocyanaten mit
5 phosphorhaltigen Hydroxylverbindungen, insbesondere
mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden phos-
phorhaltigen Kondensationsprodukten, erhältlich durch
Kondensation von gegebenenfalls OH-Gruppen enthalten-
den primären oder sekundären aliphatischen, cycloali-
10 phatischen, aromatischen, araliphatischen oder hete-
rocyclischen Mono und/oder Polyaminen, Carbonylver-
bindungen und Dialkylphosphiten, gegebenenfalls an-
schließendem oxalkylieren, und gegebenenfalls
Cyanursäure und/oder Cyanursäurederivaten, gegeben-
15 enfalls
in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen

bei Verwendung von z.B. Aluminiumhydroxid-Füllstoffen als
Zusatzstoff nur dann ihre Intumeszenzeigenschaften bei-
20 behalten, wenn der Füllstoff über 5 µm (D50) liegende
mittlere Korngrößen und eine BET-Oberfläche von weniger
als ca. 5m²/g aufweist. Die BET-Methode zur Messung in-
nerer Oberflächen (z.B. nach Brunauer, Emmet oder Teller)
ist bekannt und beruht auf der Adsorption von Inertgasen
25 auf diesen Oberflächen.

Diese Beobachtung bezieht sich auch auf sämtliche anderen
Füllstoffe, insbesondere aber auf die Al-Hydroxide.

30 Das bedeutet, daß nur dann nach dem vorgenannten Verfahren
brauchbar intumeszierende massive oder poröse Al-Hydroxid
gefüllte Materialien für den vorbeugenden Brandschutz er-
halten werden, wenn der an und für sich im Bereich des
Brandschutzes bekannte Füllstoff Aluminiumhydroxid im oben
35 genannten Korngrößenbereich verwendet wird.

- 5 Die Verwendung von Füllstoffen in solchen Intumeszenzmaterialien ist immer dann erwünscht, wenn die bei Beflamung gebildeten Intumeszenzsäume gute Stabilität gegen Flammenerosion besitzen und keramisierbar sein sollen. Eine besonders gute Keramisierungsneigung wird immer dann
10 beobachtet, wenn neben Al-Hydroxiden als Füllstoff Glas, Alkali- und Erdalkalisilikate, z.B. von Na, K, Ca, Zn oder Borate und Phosphate bzw. Polyphosphate wie z.B. Ammoniumpolyphosphat, Melaminphosphat oder -pyrophosphat, Borax oder Zinkborat, bzw. Oxide wie MgO, Al₂O₃; Fe₂O₃, insbesondere CaCO₃, Dolomit, in Mengen von 1 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 50 % bezogen auf Al-Hydroxid mitverwendet werden. Natürlich sind statt des Al-Hydroxids auch andere, insbesondere bei Beflamung Wasser abgebende Füllstoffe, wie sie in der folgenden Aufzählung beispielhaft genannt
15 20 sind, in Betracht zu ziehen:

B(OH)₃
CaO.Al₂O₃.10 H₂O
Nesquehonit
25 MgCO₃.3 H₂O Wermalandit
Ca₂Mg₁₄(Al, Fe)₄CO₃(CO₃(OH)₄2.29 H₂O
Thaumasit
Ca₃Si(OH)₆(SO₄)₂(CO₃)₁₂. H₂O
Artinit
30 Mg₂(OH)₂CO₃.3 H₂O Ettringit
3 CaO.Al₂O₃.3 CaSO₄.32 H₂O
Hydromagnesit
Mg₅(OH)₂(CO₃)₄.4 H₂O
Hydrocalumit
35 Ca₄Al₂(OH)₁₄.6 H₂O
Hydrotalkit

- 5 $Mg_6Al_2(OH)_16CO_3 \cdot 4 H_2O$
Alumohydrocalcit
 $CaAl_2(OH)_4 CO_3 \cdot 2,3 H_2O$
Scarbroit
 $Al_14(CO_3)(OH)_{36}$
10 Hydrogranat
 $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$
Dawsonit
 $NaAl(OH)CO_3$
Gips, $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$
15 Wasserhaltige Zeolithe, Vermikulite, Perlite, Glimmer, Alkaliesilikate, Borsäure, Borax, modifizierte Graphite, Kieselsäuren.

20 Aufgrund der guten Zugänglichkeit und der guten Beständigkeit wird dem Aluminiumhydroxid jedoch der Vorzug gegeben.

Für alle diese Füllstoffe gilt der obige Befund der Abhängigkeit der Intumeszenzfähigkeit von deren Korngröße.

- 25 Das bedeutet, daß die Intumeszenzfähigkeit der Intumeszenzwerkstoffe durch die Korngröße der in ihnen enthaltenen Füllstoffe bzw. Füllstoffgemische überraschenderweise steuernd beeinflußt werden kann.
30 Gegenstand der Erfindung sind somit bei Temperaturen über 100°C Wasser abspaltende Füllstoffe enthaltende, massive oder poröse Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit phosphorhaltigen Hydroxylverbindungen, insbesondere mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden phosphorhaltigen Konden-

- 5 sationsprodukten, erhältlich durch Kondensation von gegebenenfalls OH-Gruppen enthaltenden primären oder sekundären aliphatischen, araliphatischen oder heterocyclischen Mono- und/oder Polyaminen, Carbonylverbindungen und Di-alkylphosphiten, gegebenenfalls unter anschließendem Oxal-
- 10 kylieren, und gegebenenfalls Cyanursäure und/oder Cyanursäurederivaten, in Gegenwart von oberhalb 100°C wasserabspaltenden Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen,
- 15 - dadurch gekennzeichnet, daß als Wasser abspaltende Füllstoffe solche verwendet werden, die mittlere Korngrößen über 5 µm besitzen, vorzugsweise 8 - 50 µm, und/oder BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g, vorzugsweise 2 - 0,1 m²/g aufweisen.
- 20
- Die erfindungsgemäßen Intumeszenzwerkstoffe enthalten in der Regel zwischen 0,3 und 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% der Füllstoffe, vorzugsweise Al-Hydroxid der genannten Korngrößen in Mengen von 0,3 bis 85 Gew.-%.
- 25
- Erfindungsgemäß ist ferner bevorzugt, daß die Intumeszenzmassen neben Al-Hydroxid der genannten Korngrößen weiter Füllstoffe auf Carbonatbasis bei einer Füllstoffgesamtmenge von 0,3 - 85 Gew.-% enthalten.
- 30
- Die Erfindung betrifft speziell Konstruktionselemente für den vorbeugenden Brandschutz, hergestellt unter Mitverwendung der Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 - 3.
- 35 Intumeszenzmassen sind bekanntlich Materialien, die bei Einwirkung von Feuer und Hitze aufschäumen und dabei einen

- 5 isolierenden und feuerabweisenden Schaum ausbilden, der die rückwärtigen Bezirke vor der Feuereinwirkung schützt. Solche Intumeszenzmassen sind bekannt (DE-OS 30 41 731, DE-OS 31 09 352).
- 10 Als Konstruktionselemente mit Intumeszenzwirkung für den vorbeugenden Brandschutz werden solche Konstruktionselemente verstanden, deren Brandschutzwirkung darin besteht, daß sie im Brandfalle durch die Erhitzung unter Ausbildung eines feuerabweisenden und isolierenden Schaumes expandieren, dadurch im Brandfalle oftmals auftretende Verwerfungen, Riten und Fugen, Spalte usw. gegen den Durchtritt von Rauch und Flammen, bzw. Flammengasen verschließen und die rückwärtigen, dem Feuer abgewandten Teile gegen den Zugriff des Feuers abschirmen.
- 15
- 20 Als solche Konstruktionselemente werden hier beispielsweise bezeichnet: Wandverkleidungen, Behälterabdeckungen, Platten, Wandelemente, Sicherheitsgehäuse, in Fugen eingebaute oder in sie eingelegte oder eingedrückte Profile, Dichtungselemente, Halbzeuge und Formteile für spezielle geometrisch fallweise verschiedenartige Ausformungen von Sicherungsvorrichtungen, Sandwiches, bzw. einzelne Bestandteile von Verbundwerkstoffen in Plattenform, Proppen, Verschlußelemente, Kabeltrassen.
- 25
- 30 Vorzugsweise handelt es sich um Konstruktionselemente aus mehr oder weniger harten, selbsttragenden oder verstärkten Intumeszenzwerkstoffen, die massiven, porösen oder schaumstoffartigen Charakter haben können.
- 35

- 5 Die bisher zur Herstellung solcher Konstruktionselemente evtl. geeigneten harten Intumeszenzmaterialien haben den Nachteil der mangelnden Beständigkeit gegen Flammenerosion.
- 10 Bei den konventionellen intumeszierenden Werkstoffen handelte es sich um Mischungen von mehreren Komponenten, z.B. um einen zumeist phosphorhaltigen Säurespender, um ein die Ausbildung des Schaumes bewirkendes, bzw. verbesserendes Carbonific, zumeist einen Polyalkohol und um ein Treibmittel, zumeist ein Ammoniumsalz oder auch sonstige Stickstoff enthaltende Verbindungen.
- 15

Gemische dieser Komponenten, gegenfalls mit weiteren Hilfsmitteln, wurden als Pulvermischungen granuliert oder 20 mit Bindemitteln versehen, bisher als Intumeszenzmassen eingesetzt. Auch Alkalisilikate mit bei Beiflammung verdampfenden Wasseranteilen wurden für diesen Zweck benutzt, d.h. als Intumeszenzmassen für den vorbeugenden Brand- schutz eingesetzt.

25

Abgesehen von gewissen nur unter erheblichen unerwünscht aufwendigen Vorsichtsmaßnahmen herzustellenden, auch als Intumeszenzmittel wirkenden Nitroaromaten sind die bekannten Intumeszenzmassen der Praxis bei zufriedenstellender 30 Wirksamkeit teilweise hygroskopisch, teilweise luftempfindlich und wasserempfindlich. Daher sind sie selbst dann, wenn sie mit relativ wasserbeständigen Bindemitteln zusammen verarbeitet werden, nicht wasserbeständig und können nur da zum Einsatz gelangen, wo kein Regen oder 35 fließendes Wasser auftreten kann, oftmals muß sogar ein

5 Schutz gegen Luft- und Luftfeuchtigkeitszutritt vorgenommen werden.

Andererseits besteht im Schiffbau, Fahrzeugbau, Hochbau, Tiefbau und im Bereich der Elektrotechnik ein erheblicher
10 Bedarf an wasserbeständigen Intumeszenzmassen.

Diesem Bedürfnis entsprachen Konstruktionselemente, die gemäß DE-OS 33 02 416 aus wasserfestem Intumeszenzmaterial hergestellt werden konnten.

15 Da diese Intumeszenzmaterialien jedoch noch Wünsche im Hinblick auf die Beständigkeit gegen die bei starken Bränden auftretende erhebliche Flammerosion des Intumeszenschaumes offen ließen, war es erforderlich, hier nach verbesserten Lösungen zu suchen, wie sie durch die vorliegende Erfindung ermöglicht werden.

Die erfindungsgemäßen füllstoffhaltigen Intumeszenzmassen können so hergestellt werden, daß im Brandfalle ein durch
25 die keramisierbaren Füllstoffe, bzw. Füllstoffgemische gegen das mechanische und oxidative Abtragen des Intumeszenschaumes durch die Flamme (Flammenerosion) stabilisierter isolierender und flammenabweisender Intumeszenschaum gebildet wird. Hierzu ist es jedoch erfindungsgemäß erforderlich, die vorzugsweise über 100°C Wasser abgebenden Füllstoffe im geeigneten Korngrößenbereich einzusetzen, da überraschenderweise ein Unterschreiten der vorgenannten Korngrößenbereiche die Ausbildung des Intumeszenschaumes unterbindet.

35

- 5 Erfindungsgemäß kommen zur Herstellung der Intumeszenzmassen als Polyisocyanate solche in Frage, wie sie z.B. in der DE-OS 3 302 416 auf den Seiten 12 - 15 beschrieben werden.
- 10 Erfindungsgemäß bevorzugt sind Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente aus solchen Polyisocyanaten, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden, sowie solche Intumeszenzmassen und Konstruktionselemente, bei denen als phosphorhaltige Hydroxylverbindungen mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Kondensationsprodukte der Formel
- 15



20 in der

R = C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Hydroxylalkyl und
X = H oder Methyl bedeuten,

25 verwendet werden.

Es kommen erfindungsgemäß jedoch auch andere phosphorhaltige Hydroxylverbindungen in Betracht, wie etwa vorzugsweise mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltende

30

- Ester von phosphorhaltigen Säuren wie Phosphorsäuren der verschiedenen Kondensationsgrade bis zur Metaphosphorsäure, oder von Phosphonsäuren, Phosphinsäuren, z.B. deren Alkoxylierungsprodukte bzw. Umsetzungsprodukte,

35

5 - Salze aus Hydroxylgruppen enthaltenden Aminen und den verschiedenen Phosphorsäuren, bzw.

- Amide der verschiedenen Phosphorsäuren, die Hydroxylgruppen enthalten,

10

bzw. deren Mischformen.

Als Cyanursäurederivate werden gegebenenfalls bevorzugt Melamin und/oder wasserunlösliche Melamin- oder Harnstoff-
15 Formaldehyd-Kondensate verwendet, prinzipiell sind eine Vielzahl von Cyanursäureabkömmlingen geeignet.

Die verwendeten Intumeszenzwerkstoffe weisen in der Regel Raumgewichte von 0,05 bis 1,6, vorzugsweise von 0,15 -
20 0,9 g/cm³ auf.

Die erfindungsgemäßen füllstoffhaltigen Intumeszenzmassen, die neben unter 1 %, vorzugsweise unter 0,5 % Wasser gegebenenfalls noch Cyanursäureabkömminge und weitere Zusatz-
25 stoffe, wie Weichmacher, etwa Phosphorsäureester oder Methylphosphonsäureester enthalten können, wobei der Zusatz von Melamin und/oder Methylphosphorsäuredialkylestern bevorzugt vorgenommen wird, während der Zusatz der weiteren Zusatzstoffe, z.'B. von Polyalkoholen, Farbstoffen,
30 Porenstabilisatoren, Treibmitteln, Füllstoffen usw. in bezug auf den Erfindungsgegenstand lediglich ergänzenden Charakter hat, stellen massive bis schaumstoffartige Produkte mit regulierbarem Intumeszenzverhalten und guter Wasserbeständigkeit und guter Beständigkeit gegen Flam-
35 menerosion dar, was als erheblicher technischer Vorteil zu sehen ist.

- 5 Im folgenden wird die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden wasserabspaltende Füllstoffe enthaltenden Intumeszenzwerkstoffe bzw. damit erhältlicher Konstruktionselemente beispielhaft erläutert:
- 10 Im einfachsten Falle werden sie durch Vermischen und Reaktion von Polyisocyanaten mit den vorgenannten füllstoffhaltigen Kondensationsprodukten gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren auf Basis z.B. von Aminen, Phosphorverbindungen oder metallorganischen Verbindungen,
- 15 wie sie dem Fachmann geläufig sind, in offenen oder geschlossenen Formen hergestellt, die gegebenenfalls Verstärkungselemente eingelegt enthalten können, oder die Umsetzungsprodukte werden nach der Herstellung durch span-abhebende Bearbeitung in die gewünschte Form gebracht.
- 20 Eine Herstellung z.B. als Beschichtungs- oder Verfüllungsmaterial vor Ort zur Erzielung der gewünschten Ausbringungsform in situ ist ebenfalls in Betracht zu ziehen, desgleichen das Aufsprühen des Reaktionsgemisches mit oder ohne Zufuhr von Hilfsgas oder Wärme auf verschiedenste
- 25 Träger.

Es können die aus der Polyurethanteknik bekannten Maschinen Verwendung finden.

- 30 Das Mischungsverhältnis zwischen Polyisocyanaten (vorzugsweise Polyisocyanaten, die technisch auf Basis von Anilin-Formaldehydkondensaten und anschließende Phosgenierung hergestellt werden) und den Isocyanat-reaktiven Reaktionspartnern ist zweckmäßigerweise annähernd stöchiometrisch zu wählen; hierbei sollten gegebenenfalls im Re-
- 35

5 aktionsgemisch enthaltene Anteile an Wasser mit berück-
sichtigt werden. Falls eine weniger gute Wasserbeständig-
keit des Intumeszenzwerkstoffes in Kauf genommen werden
kann, ist es auch möglich, mit weniger als der stöchiom-
etrischen Isocyanatmenge zu arbeiten, sie sollte aber
10 zweckmäßigerweise 50 Mo-% der stöchiometrisch nötigen
Isocyanatmenge nicht unterschreiten. Zur Erzielung spe-
zieller Effekte, z.B. zum Zwecke einer gewünschten weite-
ren Reaktionsfähigkeit des Intumeszenzmaterials, höherere
Vernetzungsmöglichkeit oder verbesserter Kombinierbarkeit
15 mit weiteren Bestandteilen der Konstruktionselemente oder
auch um spätere Härtungsreaktionen der Intumeszenzwerk-
stoffe zu ermöglichen, kann auch die stöchiometrisch not-
wendige Isocyanatmenge überschritten werden, wobei im all-
gemeinen 50 Mol-% der stöchiometrisch notwendigen Iso-
20 cyanatmenge nicht überschritten werden, obgleich auch
höhere Isocyanatmengen in speziellen Fällen in Betracht
zu ziehen sind.

Bei der Herstellung der Intumeszenzmassen wird analog der
25 in der DE-OS 3 302 416 beschriebenen Weise verfahren.

Die erfindungsgemäß Konstruktionselemente können
ausschließlich aus den vorbeschriebenen Intumeszenz-
werkstoffen bestehen, vorzugsweise können sie aber auch
30 Werkstoffkombinationen darstellen und/oder sonstige
Montage- oder Beschichtungshilfs- und Zusatzmittel zu
Zwecken der speziellen Einsatzgebieten angepaßten Verar-
beitbarkeit bzw. Anwendbarkeit, z.B. Verstärkungselemente
oder/und Trägersubstrate enthalten.

35

Bei der Herstellung von solchen Konstruktionselementen

- 5 kann kontinuierlich oder diskontinuierlich gearbeitet werden.

Die Herstellung kann durch Vermischen der Komponenten bzw. bereits vorgemischter Komponentengemische vor Ort geschehen, wobei die Reaktionsmischung maschinell oder per Hand in z.B. zu verschließende Öffnungen bzw. beheizte oder unbeheizte Formen drucklos oder unter Druck eingegossen wird, wo sie dann aufschäumen bzw. aushärten kann. Die Mischung kann bei entsprechender technischer Ausrüstung auf die zu schützenden Substrate und Untergründe aufgesprüht, aufgestrichen oder aufgegossen werden. Es ist auch in Betracht zu ziehen, daß man zunächst Halbzeuge, z.B. Schaumstoffe, Profile oder Beschichtungen herstellt und diese dann in technisch erforderlicher Weise weiterverarbeitet, z.B. durch Schneiden, Verpressen, Stanzen durch Warmverformen bei ca. 110 -250°C. Verschweißen, Beschichten und Verkleben.

Durch Kombination der erfindungsgemäß füllstoffhaltigen Intumeszenzwerkstoffe mit geschäumten oder massiven anorganischen oder organischen Zuschlagstoffen, wie z.B. Polystyrolschaum, Polyurethanschaum, Phenoplasten, Aminoplasten oder Kies oder Blähton, Harnstoff- oder Phenolharzsäumen, Schaumglas, Glasfasern, Holz, Mineralwolle, Bims usw., können als Konstruktionselemente auch Verbunde mit speziellen Intumeszenzeigenschaften erhalten werden. Die Herstellung von mit Fasern oder Drähten bzw. Geweben, Strängen oder Vliesen aus organischen oder anorganischen Materialien verstärkten Konstruktionselementen oder ihre Verwendung als Bestandteile in Mehrschicht- bzw. Sandwich-

5 aufbauten sind ebenfalls in Betracht zu ziehen; ebenso die Kombination mit anderen Intumeszenzmaterialien auf organischer oder anorganischer Basis.

Die erfindungsgemäßen Konstruktionselemente zeichnen sich
10 dadurch aus, daß sie ihre Intumeszenzeigenschaften auch bei Einwirkung von fließendem Wasser nicht verlieren. Im allgemeinen beginnen sie bei Temperaturen oberhalb von 200°C, insbesondere oberhalb 300°C, aufzuschäumen. In der Flamme expandieren sie um ca. 50 bis über 300 Vol-%, je
15 nach Zusammensetzung, Korngrößenauswahl der Füllstoffe, und Art der Erhitzung. Sie sind vorzugsweise halogenfrei formulierbar und können oftmals schwer entflammbar eingestellt werden. Der bei Beflammlung entstehende Intumeszenschaum hat eine gute Beständigkeit gegen Flammenerosion.

20

Die erfindungsgemäßen Konstruktionselemente finden insbesondere dort Verwendung, wo eine Maßnahme des vorbeugenden Brandschutzes durch Beschichtung, Verschalung, Abtrennung, Auskleidung, Ausfüllen oder Abdichten von Hohlräumen bzw.
25 Bauteilen im Bereich des Hochbaus, Tiefbaus, der Elektrotechnik, des Fahrzeug-, Maschinen- oder Anlagenbaus vorgenommen werden soll und mit dem Auftreten von Schwitzwasser, Anmachwasser für Mörtel oder Zemente, Kondenswasser, Regenwasser oder Grundwasser zu rechnen ist.

30

Im folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden: die angegebenen Teile sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente, soweit nicht anders vermerkt ist.

35

5 Als Polyisocyanate werden beispielhaft folgende Typen eingesetzt:

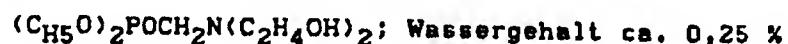
10 Polyisocyanat A: Technisches 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt an Isomeren und ca. 10 % an höherfunktionellen Mehrkernanteilen. Isocyanatgehalt ca. 31 %.

15 Polyisocyanat B: Gleichartiges Isocyanat mit einem etwa doppelten Gehalt an höher kondensierten Anteilen, Isocyanatgehalt ca. 31 %.

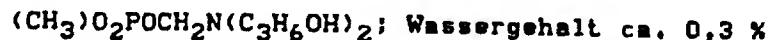
20 Polyisocyanat C: Gleichartiges Isocyanat mit einem nochmals etwa verdoppelten Gehalt an höher-kondensierten Anteilen. Isocyanatgehalt ca. 31 %.

Als phosphorhaltige Kondensationsprodukte zur Reaktion mit den Isocyanaten werden technische Produkte mit folgenden idealisierten Strukturen beispielhaft eingesetzt:

25 Kondensationsprodukt K:



30 Kondensationsprodukt L:



35

Beispielhaft werden folgende Füllstoffe verwendet.

Aluminumhydroxyfüllstoffe der im folgenden Tabelle larisch aufgeführten Korngrößen und sonstigen Eigenschaften
(Apyral® B-Typen der Bayer AG)
Füllstoff F 2 - F 120

Le A 24 035

Apyral® B	120	90	60	40	25	15	8	2
Al(OH) ₃ (%)	98,7	98,7	98,7	98,7	99,5	99,5	99,5	99,3
SiO ₂ (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃ (%)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
Na ₂ O gesamt (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3
Na ₂ O wasserlöslich (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,03	0,03	0,03	0,05
Freie Feuchte (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
Kornverteilung D ₅₀ (μm)	1,2-1,8	1,5-2,0	1,5-2,0	1,5-2,8	8	11	15	20-25
BET-Oberfläche (m^2/g)	10-12	8-10	4-8	2-4	2,2	1,5	0,8	0,2
Schüttgewicht (g/l)	250	250	250	450	600	650	700	950
Bezeichnung F	120	90	60	40	25	15	8	2

Alle Daten sind Richtwerte, die produktionsbedingten Schwankungen unterliegen

0217080

5

CaCO_3 Füllstoff F 215 und F 240; Gipsfüllstoff F 315 und F 340

	F	215	240	315	340
10	Rückstand auf 200 μm -Sieb oberer Schnitt (μm)	0,1 % 125	1 % 200	0,1 % 120	1 % 220
	D ₅₀ , mittlerer Teilchen- durchmesser (μm)		15	25	13
					28

15 Sonstige Zusätze

- Z₁: Weichmacher Methylphosphonsäurediethylester
Z₂: Additionsprodukt aus 1 Mol Ethylen diamin und 3,7 Mol Propylenoxid
Z₃: Eisenoxid-Rotpigment (Bayferrox 140 M der Bayer AG)
Z₄: Polyethersilikon-Stabilisator (OS 20, Bayer AG)
Z₅: Wassarfreier Ceolith (Pulver, Baylith-T, Bayer AG)

Die Herstellung erfolgte, indem das Kondensationsprodukt,
25 gegebenenfalls im Gemisch mit Füllstoffen und sonstigen
Zusätzen, bei 15°C unter gutem Rühren mit dem Isocyanat
vermischt, in eine verschließbare senkrechte Plattenform
mit 3 cm Dicke, die auf 40°C vorgeheizt war, eingegossen
und dort zur Abreaktion gebracht wurde. Nach 10 Minuten
30 wurde dann entformt.

Die hergestellten Intumeszenzwerkstoffe sind im folgenden
rezepturmäßig in tabellarischer Form aufgeführt:

35

Le A 24 015

0217080

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Intumeszenzmaterial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Isocyanat A	Gew.-Tie.	--	--	--	--	--	--	30	30	--	--	--	5
Isocyanat B	" "	30	30	30	30	30	30	--	--	--	35	--	26
Isocyanat C	" "	--	--	--	--	--	--	--	--	30	30	--	25
Kondensationsprod. K	" .25	.25	.25	.25	.25	.25	.25	--	--	--	--	25	--
Kondensationsprod. L	" --	--	--	--	--	--	--	25	25	25	25	--	--
Füllstoff(40 Gew.Tie.)typ F	2	8	15	25	40	60	90	215	240	315	340	8	2
Zusatz Z ₁	Gew.-Tie.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10	3
Zusatz Z ₂	" --	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,5	0,3
Zusatz Z ₃	" --	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,05	0,01
Zusatz Z ₄	" --	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3	--
Raumgewicht g/m ³	0,18	0,17	0,19	0,18	0,19	0,19	0,20	0,17	0,17	0,19	0,19	0,18	0,16
Intumeszenz 450°C	2	3	3	3	5	5	5	2	5	2	4	4	3
Intumeszenz Flammes	1	2	3	3	5	5	5	1	5	1	3	3	3

Le A 24 035

- 19 -

5

Aus den hergestellten Intumeszenzplatten wurden Quader mit einer Kantenlänge von 1 cm geschnitten und in einen auf 450°C vorgeheizten Umluftschränk gebracht. Nach 30 Min.

10. wurden die Prüflinge dem Ofen entnommen und die Volumenzunahme festgestellt. Die Intumeszenzeigenschaft wurde wie folgt beurteilt:

	Volumenzunahme in %	Intumeszenz 450°C
15		
	über ca. 200	1
	ca. 100 - 200	2
	ca. 50 - 100	3
	ca. 10 - 50	4
20	unter ca. 10	5

Die Beurteilung der Intumeszenzplatten 1 - 13 sind auf der Tabelle mit vermerkt. Desgleichen die Beurteilung der Intumeszenz an gleichartigen Würfeln mit Kantenlänge 0,5 cm, die auf einem Drahtnetz liegend von oben 3 Min. mit der entzündeten Flamme eines Erdgas-Bunsengrenners beaufschlagt wurden.

In allen Fällen verlöschten die Flammen an den Prüfkörpern unmittelbar nach Entfernung der Brennerflamme. Es hinterblieb ein nicht nachglühender Intumeszenschaum.

Beispiel 14:

35 Es werden zu einer fließfähigen Formulierung gemischt:

5 25 Teile Kondensationsprodukt K; 20 Teile F 8; 10 Teile F 240; 0,5 Teile Z₃; 10 Teile Z₁; 0,03 Teile Z₄ und diese Mischung mit einem aus der Polyurethan-Chemie gebräuchlichen Förder- und Mischaggregat mit Rührwerksmischkopf gemischt mit 30 Teilen Isocyanat C.

10

Das austretende Reaktionsgemisch wird in einen größeren Topf (2 Liter) gegeben, wo es zu einem porösen Intumescenzwerkstoff aushärtet, der ein Raumgewicht von ca. 170 kg/m³ besitzt.

15

Weiterhin wird es in eine verschließbare Plattenform wie vorbeschrieben eingetragen, bis diese zu 80 % gefüllt ist; nach Verschließen der Form härtet das Reaktionsgemisch aus zu einer Platte mit einem Raumgewicht von ca. 550 kg/m³.

20

Weiterhin wird es in eine offene Plattenform eingetragen, in der sich mittig zwischen den Seitenwänden eine gelochte 0,8 mm starke Edelstahlplatte befindet, so daß diese vom erhärtenden und aufreibenden Reaktionsgemisch umschlossen wurde. Die entstehenden mittig durch gelochtes Stahlblech verstärkten Platten aus der Intumeszenzmasse haben die Maße 1,5 x 12 x 120 cm.

Die Intumeszenz des frei und in der geschlossenen Form hergestellten Materials wird bei Beflammmung mit 3 beurteilt. Nachbrennen wird nicht beobachtet. In der Brennerflamme hat der gebildete Intumeszenzschaum auch nach 90 Minuten Bestand. Es wird eine Keramisierung, d. h. Ausbildung eines anorganischen Schaumgerüstmaterials mit guter Eigenfestigkeit beobachtet.

5 Beispiel 15

Es werden folgende Mischungen hergestellt:

Mischung 1:

250 Teile Kondensationsprodukt K;

10 200 Teile F 25;

5 Teile Z₃:

90 Teile Z₁:

0,4 Teile Z₄:

3 Teile Z₅.

15 Mischung 2:

300 Teile Isocyanat C:

100 Teile F 240:

100 Teile Ammoniumpolyphosphat:

1 Teil Z₃.

20

Beide Mischungen werden maschinell bei 19°C miteinander verrührt und nach 20 Sek. Rührzeit in eine Plattenform wie bei Beispiel 1 - 14 gegeben.

Es wird eine Entformungszeit von 7 Minuten beobachtet,

25 dann kann man der Form, die mit einem Trennmittel auf Wachsbasis behandelt wurde, die Platte aus

Intumeszenzmaterial entnehmen. Sie hat ein Raumgewicht von ca. 450 kg/m³. Die Platte ist flexibel. Im Intumeszenztest wird eine Intumeszenz von 3 - 4 bei Beflammlung gefunden.

30 Das Material brennt nicht nach. Bei mehrstündiger

Beflammlung mit der entleuchteten Flamme eines

Bunsenbrenners wird der gebildete stabile

Intumeszenzschaum nicht abgetragen, sondern es

hinterbleibt nach allmählicher Oxydation des Karboni-

35 sierungsgerüstes ein fester weißer poröser Keramisierungs-kuchen, der die rückwärtigen Bereiche vor weiterem Flammenzugriff schützt. Es findet keine Flammenerosion statt.

5 Patentansprüche

1) Bei Temperaturen über 100°C Wasser abspaltende Füll-
stoffe enthaltende, massive oder poröse Intumeszenz-
massen und Konstruktionselemente, erhältlich

10

durch Umsetzung von

Polyisocyanaten mit

15

phosphorhaltigen Hydroxylverbindungen, insbesondere

20

mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden phos-
phorhaltigen Kondensationsprodukten, erhältlich durch
Kondensation von gegebenenfalls OH-Gruppen enthalten-
den primären oder sekundären aliphatischen, aralipha-
tischen oder heterocyclischen Mono- und/oder Polyami-
nen, Carbonylverbindungen und Dialkylphosphiten, ge-
gebenenfalls unter anschließendem Oxalkylieren, und
gegebenenfalls

25

Cyanursäure und/oder Cyanursäurederivaten,

30

in Gegenwart von oberhalb 100°C wasserabspaltenden
Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und
Zusatzstoffen,

35

dadurch gekennzeichnet, das als Wasser abspaltende
Füllstoffe solche verwendet werden, die mittlere
Korngrößen über 5 µm besitzen, vorzugsweise 8 - 50 µm,
und/oder BET-Oberflächen von weniger als 5 m²/g,
vorzugsweise 2 - 0,1 m²/g aufweisen.

5

- 2) Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoff Al-Hydroxid der genannten Korngrößen in Mengen von 0,3 bis 85 Gew.-% enthalten.

10

- 3) Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß sie neben Al-Hydroxid der genannten Korngrößen weitere Füllstoffe auf Carbonatbasis bei einer Füllstoffgesamtmenge von 0,3 - 15 85 Gew.% enthalten.

- 4) Konstruktionselemente für den vorbeugenden Brandschutz, hergestellt unter Mitverwendung der Intumeszenzmassen gemäß Anspruch 1 bis 3.

20

25

30

35

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE												
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)									
Y,D	DE-A-3 302 416 (BAYER) * Anspruch 1; Seite 7, Zeilen 27,28; Seite 8, Zeilen 1-18; Seite 17, Zeilen 23-28; Seite 18, Zeilen 1-26 *	1,4	C 09 K 21/12 C 08 G 18/38 C 08 G 18/50									
X,Y D	DE-A-3 302 417 (BAYER) * Ansprüche 1,2,5,6; Seite 4, Zeilen 15,16; Seite 5, Zeilen 1-23; Seite 6, Zeilen 5-25; Seite 7, Zeilen 2-4; Seite 14, Zeilen 15-19; Seite 15, Zeilen 6-25 *	1,3,4										
	----- -----											
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)									
			C 09 K C 09 D									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort DEN HAAG</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 11-12-1986</td> <td>Prüfer BOULON A.F.J.</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> E : altes Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </td> </tr> </table>				Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 11-12-1986	Prüfer BOULON A.F.J.	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			E : altes Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 11-12-1986	Prüfer BOULON A.F.J.										
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze												
E : altes Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument												